

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМУ АНАЛИЗУ
ПРИРОДНЫХ ВОД

ЛЕНИНГРАД

1984

Основной задачей данного описания является ознакомление студентов океанологического факультета о теоретических основах атомно-абсорбционного анализа и его использованием для определения тяжелых металлов в природных водах с различной степенью минерализации. Описание лабораторных работ предусматривает применение пламенной и электротермической атомизации для прямого определения концентрации металлов в воде, а также с использованием экстракции.

Ил. 9, табл. 3, обл. 5.

Составители: кандидат химических наук, ассистент Осипов Н.Н., инженер Русина Л.Н.

Рецензент: кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии ЛГУ им. А.А. Жданова Чарыков А.К.

Ленинградский Гидрометеорологический институт (ЛГМИ), 1984.

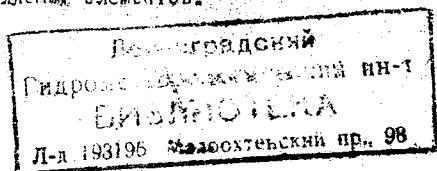
ВВЕДЕНИЕ

Атомно-абсорбционный анализ является одним из наиболее распространенных методов аналитической химии и находит все более широкое применение при анализе природных вод. В настоящее время разработаны методики атомно-абсорбционного определения 68 элементов (в основном металлов). По сравнению с другими спектральными методами атомно-абсорбционный имеет ряд преимуществ:

- а) высокая чувствительность,
- б) низкие пределы обнаружения,
- в) высокая точность и воспроизводимость,
- г) простота выполнения анализа,
- д) малые объемы анализируемых проб,
- е) отсутствие мешающего влияния солей посторонних металлов,
- ж) независимость результатов от условий проведения анализа,
- з) относительная простота используемой аппаратуры.

Высокая чувствительность, точность, воспроизводимость и низкие пределы обнаружения атомно-абсорбционного метода позволяют применять его для анализа природных вод на содержание микроэлементов, концентрации которых, как правило, не превышает 10 мкг/л . При содержании определяемых элементов менее 1 мкг/л метод применим после предварительного концентрирования последних (путем экстракции, ионного обмена или соосаждения).

Относительная простота применяемой аппаратуры дает возможность выполнения анализа непосредственно в экспедиционных условиях, что существенно повышает точность анализа и снижает его трудоемкость (так как отпадает необходимость консервирования проб большого объема), а также позволяет получить оперативную информацию о распределении определяемых элементов.



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Атомно-абсорбционный анализ основан на измерении селективного поглощения излучения резонансных линий атомами определяемого элемента. Поглощение света атомами сопровождается переходом их из стационарного E_s в более высокое (возбужденное) энергетическое состояние E_i . В этом случае $E_s < E_i$ и поглощательный переход ($s \rightarrow i$) наблюдается при воздействии внешнего излучения от стандартного источника света с частотой ν_{is} (рис. I), в котором осуществляется обратный (излучательный) переход $i \rightarrow s$.

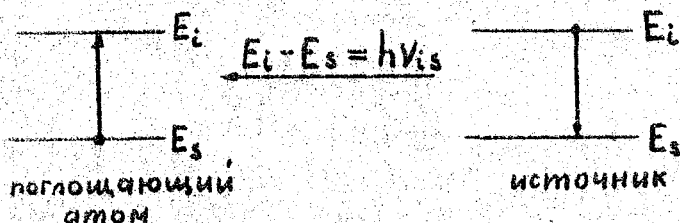


Рис. I. Схема перевода атома в возбужденное состояние под воздействием внешнего источника излучения.

Для наблюдения поглощения света атомами элемента исследуемый раствор вводят в высокотемпературное пламя или специальный графитовый атомизатор, где происходит перевод элементов из химических соединений в атомы и образуется так называемый "атомный пар". Через "атомный пар" проходит излучение лампы с полым катодом, содержащим определяемый элемент, атомы которого находятся в возбужденном состоянии. Отношение интенсивностей падающего излучения и прошедшего через "атомный пар" даст величину атомного поглощения.

Число атомов в возбужденном состоянии, находящихся на уровне с энергией E_i (при условии термодинамического равновесия в системе) определяется уравнением Больцмана:

$$N_i = N_s \left(\frac{g_i}{g_s} \right) \exp \left(- \frac{E_i}{kT} \right)$$

где: N_s – число атомов на основном уровне с энергией E_s , g_i и g_s – статистические веса i -го и основного состояний, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура пара.

При температуре "атомного пара" 2000–3000°C число возбужденных атомов многих элементов незначительно и мало изменяется с температурой. Поэтому в атомно-абсорбционном методе анализа число атомов, способных поглощать резонансные линии, практически равно общему числу атомов определяемого элемента.

Атомное поглощение характеризуется экспоненциальным законом убывания интенсивности проходящего излучения J в зависимости от длины поглощающего слоя ("атомного пара") l . Закон поглощения излучения атомами аналогичен закону светопоглощения в молекулярной спектрофотометрии:

$$J = J_0 e^{-k_\nu l c}$$

где: J_0 и J – интенсивность падающего и прошедшего излучения, k_ν – коэффициент поглощения излучения (зависит от частоты ν), l – длина поглощающего слоя атомов, c – концентрация поглощающих атомов.

Атомное поглощение в атомно-абсорбционном анализе измеряется как величина $\lg \frac{J_0}{J}$, называемая оптической плотностью D :

$$D = \lg \frac{J_0}{J} = k_\nu l c$$

Теоретический учет зависимости величины поглощения от концентрации атомов пока невозможен, поэтому показания прибора градуируют исходя из экспериментальных данных. При определении концентрации элемента

в растворе предварительно строят градуировочный график в координатах $D-C$, используя для этого серию стандартных растворов. Прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации сохраняется при отсутствии влияния посторонних элементов на поглощение, а также при низких концентрациях определяемого элемента.

Таким образом, можно наметить следующую схему аналитического процесса в атомно-абсорбционном анализе:

- а) создают поглощающий слой "атомного пара", вводя пробу в виде аэрозоля в пламя или испаряя ее в графитовом атомизаторе;
- б) через поглощающий слой пропускают излучение источника света, соответствующего определяемому элементу;
- в) световой поток от источника света, прошедший через поглощающий слой, разлагают в спектр и выделяют участок, соответствующий резонансной линии поглощения ($\lambda_{i,j}$);
- г) оценивают величину, характеризующую степень поглощения излучения D , прошедшего через поглощающий слой;
- д) вычисляют концентрацию определяемого элемента или снимают ее с градуировочного графика.

Аналитические линии. В атомно-абсорбционном анализе используют наиболее чувствительные линии спектров элементов, соответствующие переходам в нижнее невозбужденное состояние. Коэффициент поглощения K_{ν} , характеризующий линию при поглощении монохроматического пучка света должен быть пропорционален концентрации атомов на уровне перехода N_i :

$$K_{\nu} \sim N_i$$

Экспериментально установлено, что наиболее чувствительные линии в поглощении часто не совпадают с наиболее интенсивными линиями в спектрах излучения элементов, а лежат в более коротковолновой облас-

ти. Поэтому наиболее сильные абсорбционные линии большинства элементов, применяемые в атомно-абсорбционном анализе, располагаются в ультрафиолетовой области 200-400 нм (табл. I).

Таблица I

Аналитические линии, используемые в атомно-абсорбционном анализе

Элемент	Линия (нм)	Элемент	Линия (нм)	Элемент	Линия (нм)
Cu	324,75	Sn	224,60	Mo	313,26
Ag	328,07	Pb	283,31	Mn	279,48
Au	242,80	V	318,54	Fe	246,32
Zn	213,86	Sb	217,58	Co	240,72
Cd	228,80	Ce	357,87	Ni	232,00
Hg	253,65	Bi	223,06	Pt	265,94

Источник излучения. Спектры поглощения атомов состоят из чрезвычайно тонких линий порядка $0,01 \text{ \AA}$. Для соблюдения закона Бера ширина полос поглощаемого излучения должна быть уже, чем линия поглощения определяемых атомов, то есть меньше чем $0,01 \text{ \AA}$.

Источником узкополосного излучения, который наиболее часто применяют в атомно-абсорбционном анализе, является лампа с полым катодом (рис. 2)

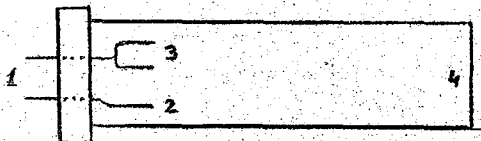


Рис. 2. Схема лампы с полым катодом (1 — электрические контакты, 2 — анод, 3 — полый катод, 4 — кварцевое стекло).

В этой лампе между инертным электродом (анодом) и катодом, сделанным

из определяемого элемента, возникает электрический разряд малой мощности. Атомы катода возбуждаются, давая очень чистый линейчатый спектр определяемого элемента (помимо линейчатого спектра заполняющего лампу инертного газа). Так как могут иметь место влияния, оказываемые друг на друга различными элементами, лампы с полым катодом, испускающие спектры более чем четырех элементов, выпускаются редко; наиболее стабильно и устойчиво работают лампы, предназначенные для определения только одного элемента.

Поглощающий слой атомов. Наиболее важным звеном в атомно-абсорбционном анализе является атомизация анализируемого образца, то есть перевод вещества в состояние, при котором определяемые элементы находятся в виде свободных атомов, способных поглощать излучение. Известные способы поглощающих слоев можно разделить на две группы; к первой относятся равновесные методы (с использованием пламени), ко второй — импульсные методы (с использованием графитовой кюветы или лазерного испарителя).

Пламя является наиболее распространенным и удобным средством для превращения раствора в атомный пар. Проба вводится в пламя путем пневматического распыления раствора анализируемого вещества. Равновесная концентрация определяемого элемента в пламени достигается за счет непрерывного потока распыляемого раствора через пламя. При этом атомизация включает несколько стадий: испарение пробы, локализация паров, диссоциация молекул и т.д. Испарение и диссоциация любых соединений возможны лишь при достаточно высоких температурах — порядка 2000 — 3000°C. Поэтому для массовых анализов, как правило, применяется газовая смесь ацетилен-воздух, дающая при горении температуру 2000 — 2200°C. Иногда используются и другие смеси: окись азота-ацетилен (3000°C), водород-воздух (2100°C), ацетилен-кислород (2700°C).

При проведении атомизации в пламени на ленте регистрирующего ус-

тройства наблюдается картина, приведенная на рис.3.

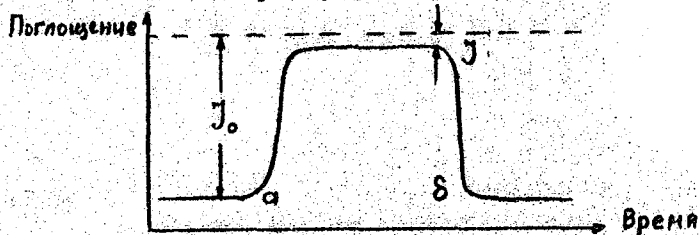


Рис.3. Характерная картина на ленте регистрирующего устройства при пламенной атомизации (а - начало распыления пробы в пламя, б - прекращение распыления пробы в пламя).

Из импульсных методов атомизации наиболее распространен метод с использованием высокотемпературной печи (кюветы), представляющей собой небольшую графитовую трубку, нагрев которой осуществляется электроконтактным (электротермическая атомизация). Через трубку пропускается инертный газ, препятствующий быстрому "огоранию" графита при высоких температурах и образованию термостойких окислов металлов. Проба (несколько микролитров) вводится внутрь кюветы. Путем смены температурного режима производится сушка пробы ($100-150^{\circ}\text{C}$), озоление ($400-450^{\circ}\text{C}$) и атомизация ($2600-3000^{\circ}\text{C}$). При этом на ленте регистрирующего устройства наблюдается картина, приведенная на рис.4.

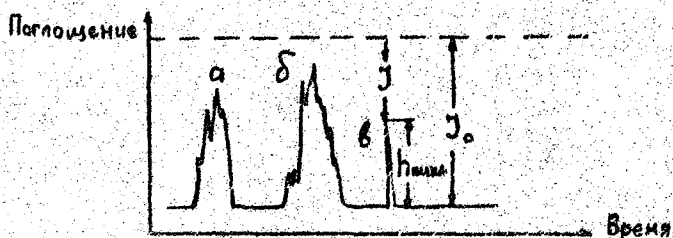


Рис.4. Характерная картина на ленте регистрирующего устройства при электротермической атомизации (а - сушка, б - озоление, в - атомизация).

МЕТОДЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОРЕ

Метод градуировочного графика. Готовят серию стандартных растворов с известными концентрациями определяемого элемента $C_1, C_2, \dots, C_n$. Измеряют соответствующие оптические плотности $D_1, D_2, \dots, D_n$ и строят график $D = f(C)$. Измеряют оптическую плотность анализируемой пробы D_x . По градуировочному графику определяют соответствующую концентрацию элемента C_x (рис.5).

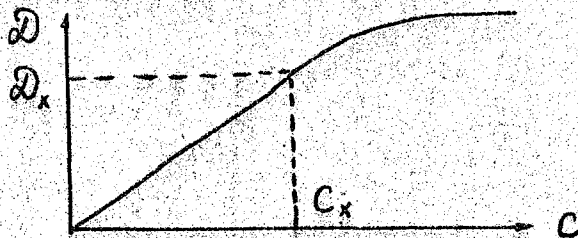


Рис.5. Типичная форма градуировочного графика в атомно-абсорбционном анализе.

В области высоких концентраций градуировочный график может изгибаться к оси абсцисс. При этом более точные результаты получаются на прямолинейном отрезке графика.

Использование метода градуировочного графика возможно при условии сходства качественного и количественного состава стандартных растворов и анализируемых проб, так как он в значительной степени определяет поведение атомов в "паре".

Метод стандартных добавок. Этот метод применяют в тех случаях, когда необходимо устранить погрешность в анализе вследствие влияния различного химического состава анализируемых проб и стандартных образ-

цов. Для получения правильных результатов достаточно провести два измерения оптических плотностей. Измеряют оптическую плотность анализируемой пробы:

$$D_x = K_v \ell C_x$$

Затем к исследуемому раствору прибавляют известное количество определяемого элемента C_a и снова измеряют оптическую плотность:

$$D_{x+a} = K_v \ell (C_x + C_a).$$

Решая полученную систему относительно неизвестной концентрации C_x , находят расчетную формулу для метода добавок:

$$C_x = \frac{C_a D_x}{D_{x+a} - D_x}.$$

Величину C_x можно найти графически (рис. 6).

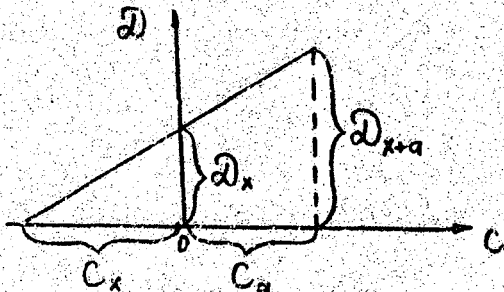


Рис. 6. Графическое определения искомой концентрации методом стандартных добавок.

Метод сравнения. Готовят стандартный раствор, который по химическому составу и по концентрации определяемого элемента близко бы подходил к анализируемой пробе. Затем измеряют оптические плотности стандартного раствора и пробы. Используя пропорции

$$\frac{C_x}{C_{ст}} = \frac{D_x}{D_{ст}}$$

определяют искомую концентрацию:

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{ст}}$$

(где C_x и $C_{ст}$ — концентрация определяемого элемента в анализируемой пробе и стандартном растворе; D_x и $D_{ст}$ — соответствующие оптические плотности),

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

Метрологическая характеристика любого аналитического метода имеет два основных аспекта: качество анализа (то есть его воспроизводимость) и предел обнаружения (минимальная определяемая концентрация искомого элемента в пробе с заданной доверительной вероятностью).

Воспроизводимость метода характеризуется относительным стандартным отклонением единичного измерения:

$$S_r = \frac{S}{\bar{C}}$$

(где S — стандартное отклонение единичного измерения, $\bar{C}$ — средняя концентрация определяемого элемента в пробе ($\bar{C} = \frac{\sum C_i}{n}$))

Известно, что

$$S = \sqrt{\frac{\sum (C_i - \bar{C})^2}{(n-1)}}$$

(где C_i — результат единичного определения, n — число параллельных определений).

Каждая конкретная методика атомно-абсорбционного определения того или иного элемента характеризуется определенной воспроизводимостью, которая обусловлена степенью сложности предварительной обработки проб, уровнем определяемых концентраций, а также совершен-

II

ством применяемой аппаратуры. Однако, как следует из литературных источников, при использовании высококачественных атомно-абсорбционных спектрофотометров можно получить высокую воспроизводимость ($S_r = 0,001$).

Предел обнаружения методики определяется экспериментально и вычисляется по формуле:

$$ПО = S_{\phi} \cdot t_{\alpha, n} \cdot \sqrt{\frac{1}{n}}$$

(где S_{ϕ} — стандартное отклонение "фона", то есть холостого опыта для n параллельных определений; $t_{\alpha, n}$ — коэффициент Стьюдента для заданной вероятности α , обычно 0,95, при n параллельных определениях элемента; $t_{\alpha, n}$ — табличная величина).

В таблице 2 приведены пределы обнаружения для методик определения некоторых элементов атомно-абсорбционным методом.

Таблица 2

Сравнение пределов обнаружения (мкг/л) элементов атомно-абсорбционным методом (а — пламенная атомизация, б — электротермическая атомизация)

Элемент	а	б	Элемент	а	б
Ag	5,0	0,04	Fe	10,0	0,6
Al	100,0	6,0	Hg	200,0	20,0
Au	10,0	2,0	Mn	5,0	0,1
Cd	1,0	0,02	Ni	10,0	2,0
Co	7,0	1,2	Pb	10,0	1,0
Cr	5,0	1,0	Sr	10,0	1,0
Cu	5,0	1,4	Zn	2,0	0,02

Из таблицы видно, что пределы обнаружения большинства элементов гораздо ниже при электротермической атомизации, это свидетельствует о перспективности именно этого способа атомизации для анализа морских вод на содержание микроэлементов, концентрация которых, как правило, не превышает нескольких микрограммов в литре.

Для характеристики аналитического прибора применяют понятие "чувствительность". Под чувствительностью прибора понимают минимальную концентрацию (или абсолютное содержание) определяемого элемента, которая дает оптическую плотность 0,02. В отличие от предела обнаружения, который является статистической характеристикой методики или метода, чувствительность выступает как инструментальная характеристика, отражающая возможности данного прибора.

Важной метрологической характеристикой любой методики является также правильность анализа, характеризующая разность между средним результатом $\bar{C}$ и истинным содержанием элемента в пробе $C_{ист}$. Оценка правильности анализа производится путем вычисления доверительного интервала, внутри которого с заданной степенью надежности лежит истинное значение искомой величины $C_{ист}$. Граница доверительного интервала при заданной вероятности α определяется неравенством:

$$\bar{C} - \frac{t_{\alpha, n} S}{\sqrt{n}} < C_{ист} < \bar{C} + \frac{t_{\alpha, n} S}{\sqrt{n}}$$

Величина $\frac{t_{\alpha, n} S}{\sqrt{n}}$ характеризует точность приближенного равенства $\bar{C} \approx C_{ист}$. То есть с вероятностью α можно утверждать, что истинная концентрация определяемого элемента имеет значение:

$$C_{ист} = \bar{C} \pm \frac{t_{\alpha, n} S}{\sqrt{n}}$$

А П П А Р А Т У Р А

Для выполнения атомно-абсорбционного анализа используются специальные спектрофотометры. Принципиальная блок-схема такого спектрофотометра приведена на рис.7. Свет от источника 1 проходит через поглощающий слой (атолизатор 2), монохроматор 3, выделяющий нужную длину волны, попадает на фото-электронный умножитель 4, сигнал от которого подается на регистрирующее устройство 5. В приборах с двухлучевой схемой применяется модулятор 6, разделяющий свет от источника на два луча, проходит через поглощающий слой, другой (луч сравнения) сразу попадает на входную щель монохроматора. При этом существенно снижается погрешность измерения, возникающая за счет нестабильности работы источника света.

В настоящее время отечественной промышленностью выпускаются однолучевые (С-302) и двухлучевые (С-112, "Сатурн", "Спектр-4") атомно-абсорбционные спектрофотометры, которые вполне пригодны для анализа природных вод и грунтов на содержание микроэлементов. Двухлучевые приборы могут работать в обоих режимах атомизации в зависимости от решаемых задач (электротермическая или пламенная атомизация). На рис.8 представлена схема атомно-абсорбционного спектрофотометра С-112, выпускаемого Киевским заводом аналитического приборостроения.

В ряде случаев для анализа природных вод можно использовать лабораторные атомно-абсорбционные установки, собранные на базе выпускаемых промышленностью монохроматоров. При тщательно отлаженных оптической и электрической схемах такие установки позволяют получать хорошую воспроизводимость и низкие пределы обнаружения.

В лабораторных работах по курсам "Химия океана" и "Охрана окружающей среды" используется однолучевая лабораторная установка, собран-

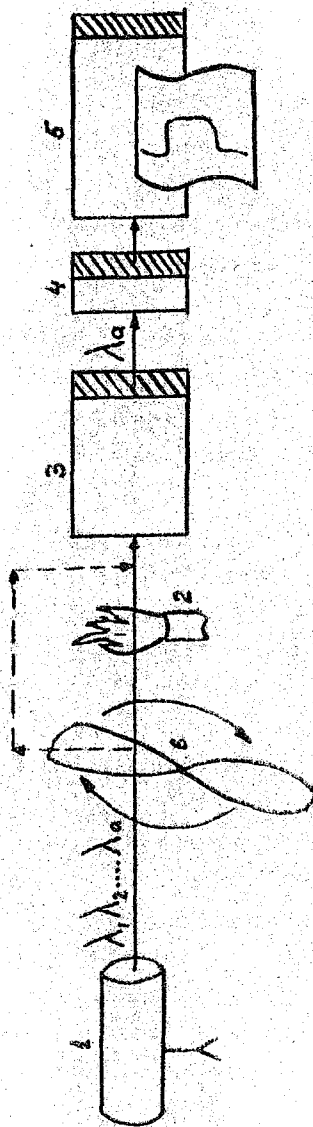


Рис. 7. Принциальная схема однолучевого (двухлучевого) атомно-абсорбционного спектрофотометра ($\lambda_1, \lambda_2, \dots$ — длины волн, соответствующие линиям спектра излучения определяемого элемента, λ_a — аналитическая линия).

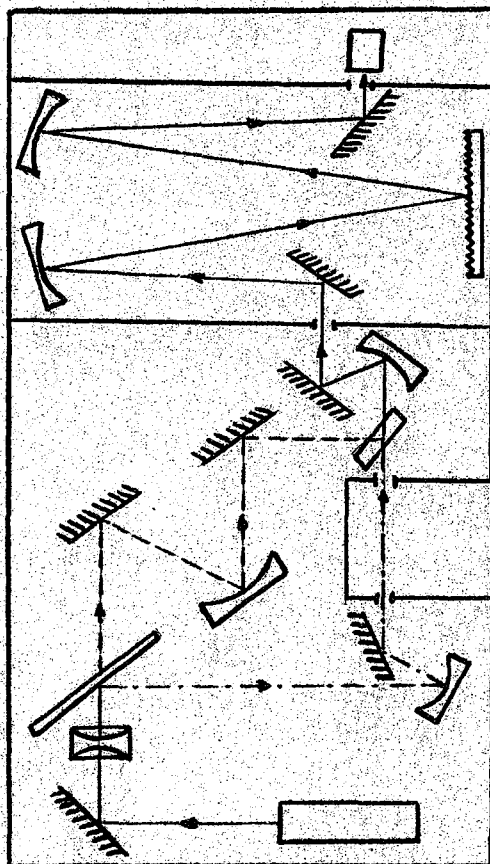


Рис. 8. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра С - II2

(1 - источник излучения, 2 - зеркальные объективы,

3 - плоские зеркала, 4 - конденсорная линза, 5 - зер-

кальный модулятор, 6 - светоделитель, 7 - щель моно-

хроматора, 8 - дифракционная решетка, 9 - ФЭУ,

10 - атомизатор).

ная на базе монохроматора спектрофотометра СФ-4А (рис.9). Источниками излучения служат полые катоды ЛСП-1, питаемые от универсального источника питания УИП-2. Система кварцевых линз фокусирует излучение от источника над атомизатором и у входной щели монохроматора. Атомизатор (с электротермической атомизацией) представляет собой графитовый цилиндр, через который пропускается ток 100-150а от мощного трансформатора (2квт). Для превращения оптического сигнала в электрический применяется фото-электронный умножитель ФЭУ-100, в качестве регистрирующего устройства - двухкоординатный самописец ПДП4-002.

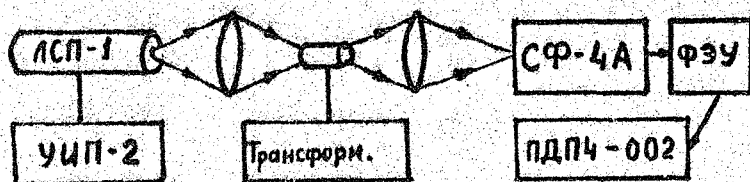


Рис.9. Схема лабораторной атомно-абсорбционной установки

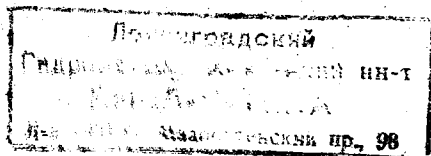
ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ

Перед выполнением работы необходимо следующее:

1. Ознакомиться с описанием и порядком работы на атомно-абсорбционном спектрофотометре.
2. Ознакомиться с описанием предложенной работы.
3. При работе прибора в режиме пламенной атомизации, необходимо предварительно изучить правила работы с горючими газами.
4. Приготовить стандартные растворы.
5. Включить прибор.
6. При накале лампы с полым катодом избегать тока, превышающего оптимальный режим, указанный в паспорте лампы.
7. При питании ФЭУ избегать подачи тока выше предельного.
8. По окончании работы на приборе необходимо промыть систему распыления и атомизации, а затем выключить прибор.

Порядок работы на серийном атомно-абсорбционном спектрофотометре в режиме пламенной атомизации.

1. Включить прибор, прогреть 10-15 мин.
2. Включить компрессор и установить по манометру нужное давление.
3. Провести востировку горелки и лампы с полым катодом.
4. Установить нужную ширину щели монохроматора.
5. Вывести аналитическую линию определяемого элемента на входную щель монохроматора.
6. После зажигания горючего газа установить пламя с четким внутрен-



- ним конусом, регулируя подачу горючего газа и окислителя — сжатого воздуха.
7. Установить положение указателя отсчетной шкалы на 0 при закрытом и на 100 при открытом источнике света без введения анализируемого раствора в пламя.
 8. Для исключения влияния загрязнений на результаты анализа отсчетное устройство привести в нулевое положение при подаче в пламя растворителя (бидистиллированная вода, разбавленные кислоты и т.д.)
 9. Приступить к фотометрированию: распылить в пламя стандартные растворы и измерить соответствующие оптические плотности. Построить градуировочный график.
 10. Распылить в пламя анализируемые пробы.
 11. По окончании работы выключить лампу с полым катодом, тщательно промыть распылительную систему и горелку бидистиллированной водой. Выключить горючий газ, сжатый воздух и прибор.
 12. Прибор может работать непрерывно в течение 2,5 — 3 часов.

Порядок работы на атомно-абсорбционной установке, работающей в режиме электротермической атомизации.

1. Включить источник питания лампы и лампу.
2. Включить источник питания ФЭУ.
3. Включить трансформатор, питающий атомизатор.
4. Включить самписец.
5. Включить подачу воды для охлаждения атомизатора.
6. На шкале монохроматора установить длину волны, соответствующую аналитической линии определяемого элемента.
7. Пропресть все системы установки 30 — 40 минут.
8. Путем изменения ширины щели монохроматора добиться, чтобы перо

самописца при включенном источнике занимало крайнее верхнее положение на ленте самописца (оптическая плотность 0). При перекрытом луче перо самописца должно занимать крайнее нижнее положение (оптическая плотность ∞).

9. Ввести в атоизатор микрошприцем Юмкл растворителя, на котором приготовлены стандартные растворы ("холостой" опыт).
- Ю. Ввести в атоизатор микрошприцем Юмкл первого стандартного раствора (с наименьшей концентрацией определяемого элемента), последовательно осуществить сушку, озонение и атоизацию. Аналогичным образом поступить с другими стандартными растворами.
- II. Снять с ленты самописца высоты пиков поглощения и, вычитая высоту пика "холостого" опыта, построить градуировочный график в координатах "высота пика - концентрация" или "оптическая плотность - концентрация".
12. Ввести в атоизатор анализируемый раствор (Юмкл) и после сушки, озонения и атоизации снять высоту пика поглощения. По градуировочному графику снять концентрацию определяемого элемента.
13. Выключить все системы установки в обратном порядке.
14. Установка может работать непрерывно 4 - 5 часов.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Работа I. Определение меди и свинца в поверхностных водах суши

Цель работы. Прямое атомно-абсорбционное определение микроэлементов в воде с низкой минерализацией.

Приборы, посуда, реактивы.

1. Атомно-абсорбционная установка с электротермической атомизацией
2. Графитовые кюветы в форме цилиндра или "чашки".
3. Микрошприц МШ-10 (на 10 мкл).
4. Стаканы из термостойкого стекла 0,5 л (6 шт.).
5. Мерные колбы на 250 мл (6 шт.).
6. Пипетки на 5, 10, 15, 25 мл (по 1 шт.).
7. Соляная кислота марки ос.ч. 6н.
8. Персульфат аммония (навески по 0,5 г).
9. Стандартные растворы меди(II) и свинца(II) 1 мкг/мл.

Выполнение работы. Для построения градуировочных графиков в мерные колбы № 1-4 вносят по 5, 10, 15, 25 мл стандартных растворов меди и свинца и доводят уровень до метки бидистиллированной водой. Концентрации определяемых металлов в полученных растворах соответственно равны 20, 40, 60, 100 мкг/л. Колбу № 5 заполняют до метки бидистиллированной водой ("холостой" опыт), № 6 - анализируемой пробой.

Содержимое мерных колб переносят в термостойкие стаканы (№ 1-6), в каждый из которых добавляют по 10 мл HCl 6н и 0,5 г персульфата аммония и кипятят в течение 20 мин. После охлаждения растворы переносят в соответствующие мерные колбы (№ 1-6) и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Содержимое колб тщательно перемешать!

При определении свинца устанавливают на шкале монохроматора длину волны 283,3 нм. Микрошприцем вводят в атомизатор 10 мкл раствора

"холостого" опыта и, осуществив сушку, озонение и атомизацию, по ленте самописца определяют высоту пика абсорбции (операцию повторяют три раза). По данным трех параллельных измерений вычисляют среднюю оптическую плотность $\bar{D}_{\text{хол}}$, соответствующую "холостому" опыту. Аналогично определяют оптические плотности $\bar{D}_1, \bar{D}_2, \bar{D}_3, \bar{D}_4$, соответствующие различным концентрациям свинца в стандартных растворах (колбы № 1-4) и анализируемой пробе $\bar{D}_x$ (колба № 6).

При построении градуировочного графика и определении концентрации свинца в пробе, необходимо вычитать из полученных оптических плотностей плотность "холостого" опыта.

При определении содержания меди на шкале монохроматора устанавливают 324,7 нм. Последовательность дальнейших операций аналогична определению свинца.

Результаты работы приводятся в таблице (прилагаются градуировочные графики):

	$\bar{D}_{\text{хол}}$	$\bar{D}_1$	$\bar{D}_2$	$\bar{D}_3$	$\bar{D}_4$	$\bar{D}_x$	D_1	D_2	D_3	c	c_1	c_2	$\bar{c}$	s	$c \cdot \bar{c} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{3}}$
Pb															
Cu															

В реальных условиях (при проведении анализов на содержание микроэлементов) пробы предварительно фильтруют через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мк для устранения влияния взвешенных частиц на результаты анализа. В предлагаемой лабораторной работе (в целях экономии времени) эта операция не предусмотрена.

Работа 2. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Pb в морской воде.

Цель работы. Экстракция и атомно-абсорбционное определение микро-элементов в морской воде.

Экстракция элементов в атомной абсорбции дает следующие преимущества: а) определение элемента в органическом растворителе (экстракте) повышает чувствительность анализа при пламенной атомизации на 300 – 500%; б) осуществляется концентрирование определяемых элементов, что снижает предел обнаружения; в) устраняется мешающее влияние главных компонентов морской воды, которые остаются в водной фазе.

Приборы, посуда, реактивы.

1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенным атомизатором, работающий на воздушно-ацетиленовой смеси.
2. pH – метр.
3. Делятельные воронки емкостью 0,8 – 1,0 л (8 шт.).
4. Пробирки с притертыми пробками емкостью 20 мл (8 шт.).
5. Пипетки с делениями от 0 до 10 мл (1 шт.), 15 мл (1 шт.).
6. 0,01М раствор гексаметилендиитиокарбамината гексаметиленамония в бутилацетате (ГМДТК ГМА БА).
7. Ацетатный буфер ($0,2\text{н } \text{CH}_3\text{COOH} + 0,2\text{н } \text{CH}_3\text{COONa}$).
8. Стандартные растворы железа(III), кобальта(II), никеля(II), цинка(II), свинца(II) с концентрацией 1 мг/л.
9. Искусственная морская вода ($0,5\text{М } \text{NaCl} + 0,05\text{М } \text{MgSO}_4$), приготовленная на бидистиллированной воде с использованием реактивов марки ос.ч.

Выполнение работы. В делительные воронки № 1-4 вносят пипеткой соответственно по 2,5 , 5,0 , 7,5 , 10,0 мл стандартных растворов определяемых элементов и доводят уровень искусственной морской подой до метки 0,5л. В полученных растворах концентрация металлов равна 5,0 , 10,0 , 15,0 , 20,0 мкг/л. Воронку №5 наполняют до метки 0,5л искусственной морской водой, воронки № 6-8 анализируемой водой. Во все делительные воронки вводят по 15мл ацетатного буфера (величина pH растворов должна лежать в пределах 6 - 7 - контроль по pH-метру) и 15мл ГМДТК ГМА БА, после чего содержимое интенсивно перемешивают в течение 10мин. После отстаивания органический слой (экстракты) переносят в пробирки с притертыми пробками.

Последовательно распиляют в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра экстракты холостого опыта, стандартных растворов и пробы. Меняя источники излучения, измеряют соответствующие оптические плотности. Строят градуировочные графики (из полученных оптических плотностей обязательно вычитается результат холостого опыта), по которым определяют концентрации элементов в пробе.

Результаты анализа представляются в виде таблицы, приведенной в описании работы № 1.

В реальных условиях данная методика также предусматривает фильтрация проб, стандартных растворов и "холостого" опыта и их кипячение с персульфатом аммония в кислой среде с целью устранения влияния взвешенных частиц и органических соединений на результаты анализа.

Работа 3. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение меди, свинца, цинка, железа и кобальта в природных водах с любой степенью минерализация.

Цель работы. Определение микроэлементов в природных водах атомно-абсорбционным методом с анализом экстрактов путем электротермической атомизации.

Приборы, посуда, реактивы.

1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр с электротермической атомизацией.
2. рН - метр.
3. Делительные воронки емкости 0,8 - 1,0 л (8 шт.).
4. Пробирки с притертыми пробками емкости 20 мл (8 шт.).
5. Пилетки с делениями от 0 до 10 мл (1 шт.), 10 мл (1 шт.).
6. Макрошприц.
7. Паларгоновая кислота (янтарная, каприловая) марки х.ч.
8. Раствор аммиака 6н.
9. Раствор соляной кислоты 6н
10. Стандартные растворы меди(II), свинца(II), цинка(II), железа(III), с концентрацией 1 мкг/л.

Выполнение работы. В делительные воронки № 1 - 4 вводят пипеткой по 2,5 , 5,0 , 7,5 , 10,0 мл стандартных растворов определяемых элементов и доводят уровень бидистиллированной водой до метки 0,5 л. В полученных растворах концентрации металлов равны 5, 10, 15, 20 мкг/л. Воронку № 5 наполняют до метки бидистиллированной водой ("холостой" опыт), воронки № 6 - 8 анализируемой водой. Величину рН в растворах воронок № 6 - 8 устанавливает в пределах 6 - 8 при помощи аммиака или соляной кислоты (контроль по рН - метру).

Во все делительные воронки вводят по 10 мл. пеларгоновой кислоты и содержимое интенсивно перемишивают в течение 5 минут. После расслоения органическую фазу переносят в пробирки с притертыми пробками.

Устанавливают источник излучения, соответствующий одному из определяемых элементов, и нужную длину волны на выходной щели монохроматора.

Микрошприцем вводят 10 мкл экстракта "холостого" опыта в атомизатор, осуществляют сушку, орошение и атомизацию. Операцию повторяют три раза. Определяют среднюю оптическую плотность "холостого" опыта. Аналогично поступают с экстрактами стандартов и анализируемой воды. Строят градуировочный график и определяют среднюю концентрацию элемента в пробе (из полученных оптических плотностей обязательно надо вычитать плотность "холостого" опыта).

Меняя источники излучения, определяют концентрации других элементов в пробе.

Результаты анализа представляются в виде таблицы, приведенной в описании работы I.

Как уже отмечалось в описании работы 2, в реальных условиях методика предусматривает предварительную фильтрацию проб и стандартных растворов, а также их кипячение с персульфатом аммония в кислой среде.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: "Химия", 1982.
2. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия, М.: "Мир", 1976.
3. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л.: "Химия", 1971.
4. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.5 "Наука", 1966.
5. Петерс Д., Хайес Д., Хифтс Г. Химическое разделение и измерение, М.: "Химия", 1978.

ОСИПОВ НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ
РУСИНА ЛАРИСА НИКОЛАЕВНА

Лабораторные работы
по атомно-абсорбционному анализу
природных вод

Подписано в печать 25.09.84. Формат 60 x 90 ¹/₁₆.
Печать офсетная. Тираж 240 экз. Зак. 773

Ртп. Лив. НИИ ГИПРОХИМ

